证　　明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申　请　日：　2002 10 10

申　请　号：　02 1 33118.9

申请类别：　发明

发明创造名称：　一种含磷和硅氧化铝载体及其制备方法

申　请　人：　中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院

发明人或设计人：魏登凌；彭绍忠；祁兴维

中华人民共和国
国家知识产权局局长　王景川

2003 年 11 月 17 日

权 利 要 求 书

1、一种氧化铝载体，含有助剂磷和硅，其特征在于以重量计含五氧化二磷 0.3%～3.0%、二氧化硅 0.5%～10 .0%，助剂硅在氧化铝表面均匀分布，载体 3~15nm 的孔占总孔容的 90%以上。

2、按照权利要求 1 所述的氧化铝载体，其特征在于所述的载体孔容为 0.55～0.70ml/g，平均孔直径为 6.5～9.5nm，比表面积为 290～350m^2/g，堆积密度为 0.6～0.7g/ml。

3、一种权利要求 1 所述氧化铝载体的制备方法，包括以下步骤：

（1）含铝盐溶液与沉淀剂在搅拌条件下混合，得到氢氧化铝沉淀，然后老化、洗涤、过滤；

（2）将上述过滤得到的滤饼打浆，加入含磷化合物，然后过滤并干燥；

（3）以上述得到的含磷氢氧化铝和小孔氢氧化铝成型，并在成型过程中加入含硅纳米化合物；

（4）干燥、焙烧上述成型物料，制得含磷和硅氧化铝载体。

4、按照权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于步骤（1）所述的含铝盐溶液和沉淀剂为硫酸铝和偏铝酸钠。

5、按照权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于步骤（2）所述打浆后控制浆液温度为 30~90℃。

6、按照权利要求 3 所述的制备方法，其特特征在于步骤（3）所述的含硅纳米化合物为纳米二氧化硅，粒径为 6~100nm。

7、按照权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于步骤（3）所述的小孔氢氧化铝的性质为：孔容为 0.2 ml/g～0.6ml/g，平均孔直径为 2.0 nm～10.0nm，比表面积为 200m^2/g～300m^2/g；含磷氢氧化铝与小孔氢氧化铝的重量混合比为 1：1～1：5。

8、按照权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于所述含硅纳米化合物的加入方法为：①纳米含硅化合物与含铝源物料混合，②纳米含硅化合物用去离

子水润湿后加入含铝源物料中，③纳米含硅化合物与胶溶酸溶液混合后加入含铝源物料中，④加入胶溶酸溶液后再加入纳米含硅化合物，⑤用全部或部分小孔氢氧化铝与胶溶酸溶液和纳米含硅化合物混合，然后与大孔氢氧化铝混合，⑥分步加入，在上述①、②、③、④和，⑤中任两步或两步以上中分别加入。

9、按照权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于采用③中所述的含硅纳米化合物的加入方法时，小孔氢氧化铝混入含磷氢氧化铝的部分与用做胶溶剂部分的重量比为 1：1～25：1。

10、按照权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于所述步骤（1）的洗涤过程使用碳酸钠溶液或氨水。

说　明　书

一种含磷和硅氧化铝载体及其制备方法

1、技术领域

本发明涉及一种氧化铝载体及其制备方法，特别是含磷和硅的大孔、大比表面积氧化铝载体及其制备方法。

2、背景技术

一般来说，重质馏分油加氢裂化预处理催化剂均以氧化铝或含一种或多种其他元素如 Si、Ti、P、B、F 等的氧化铝为载体。在催化剂制备过程中，可在不同阶段向体系内引入上述元素，其目的是基本一致的，即调变催化剂的酸性和/或改善活性组分与载体间的相互作用。在载体原料合成过程中如用沉淀法制备氢氧化铝，同时加入多种上述元素，由于各物料加入顺序变化，会给某种元素在氧化铝表面所处的部位及其与催化剂表面的作用程度造成很大差异，从而对催化剂性质产生较大的影响，同时由于过程向体系内即加硅又加磷两次扩孔影响，会带来氧化铝孔分布较弥散、小孔不易除去的不足；在载体原料合成过程中和载体成型过程中分别加入制备催化剂所需要的某种或多种助剂，只要采取的添加助剂技术措施合理和/或添加助剂方式得当，不仅会消除催化剂制备过程复杂、成型困难等问题；还会更有效地调变载体的酸性、孔性质等理化性质进而更有效地调变催化剂的酸性和/或改善活性组分与载体间的相互作用，从而制备出理化性质和使用性能都能满足催化剂要求的载体。

US4,629,716 描述了用含磷化合物酸性铝酸盐水溶液（如三氯化铝加磷酸）中和碱性铝酸盐溶液（如偏铝酸钠）制备氧化铝载体制备过程，该载体孔径＜5 nm 占 80%以上，比表面积＞300 m^2/g，氧化铝磷含量为 0.1 m%～4.5 m%。由于磷是以沉淀法加入氧化铝载体中，因此，不但有部分磷进入氧化铝体相，降低了磷的利用率，同时对氧化铝的结构有不利的影响。

中国专利 CN1048037C 描述了采用氯化铝溶液中和氨水制备氧化铝载体的生产过程，在中和沉淀后加入硅酸钠溶液，然后过滤洗涤，再将滤饼打浆并加入磷酸或磷酸二氢铵等，最后过滤、干燥制备含磷和硅氢氧化铝。其不足之处在于引入体系的硅源为硅酸钠溶液，该溶液属于胶体类物质，这种硅源及加入方法存在着过程对氧化铝的性质和/或微观结构的影响。以胶团形式存在的胶体物质与体系氧化铝接触处于不均匀状态，尤其是当反应体系中氧化铝浓度增大时，体系的不均匀性更为明显，容易造成产品氧化铝物化性质的不均一性，因而影响含硅氧化铝载体的表面性质及使用性能。另外，由于助剂硅的加入，使氧化铝的孔分布较弥散。

3、发明内容

针对现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种助剂在氧化铝表面均匀分散，孔分布集中，表面酸性较强的含磷和硅的氧化铝载体及制备方法。

本发明氧化铝载体含助剂磷和硅，硅在氧化铝表面均匀分散，载体 3~15nm 的孔占总孔容的 85%以上，最好在 90%以上，载体中以重量计含五氧化二磷 0.3～3.0%、二氧化硅 0.5～10.0%，载体孔容为 0.55～0.70ml/g，平均孔直径为 6.5～9.5nm，比表面积为 290～350m²/g，堆积密度为 0.6～0.7g/ml。

本发明含磷和硅氧化铝载体的制备过程为：

（1）含铝盐溶液与沉淀剂在搅拌条件下混合，得到氢氧化铝沉淀，然后老化、过滤、洗涤、过滤；

（2）将上述过滤得到的滤饼打浆，加入含磷化合物，控制浆液温度为 30~90℃，然后过滤并干燥；

（3）以上述得到的含磷氢氧化铝和其它小孔氢氧化铝成型，并在成型过程中加入含硅纳米化合物；

（4）干燥、焙烧上述成型物料，制得含磷和硅氧化铝载体。

本发明方法通过改变助剂的加入顺序（先加入磷后加入硅），并且在氧化铝

前身物结构稳定后加入助剂硅，有利于保持氧化铝的结构性质，使载体的孔分布集中，解决了同现有技术中氧化铝载体同时加入磷和硅使孔分布弥散的缺点，同时物料的胶溶性好，易于成型，载体强度高。另外，本发明方法采取用纳米含硅化合物为助剂硅的来源，大大提高了助剂硅在氧化铝载体表面上的分散度，并提高了载体的表面酸性，有利于提高催化剂的反应性能。本发明方法在载体原料合成过程中和载体成型过程中分别加入制备催化剂所需要的助剂，既不增加额外步骤，又能有效地改善载体的酸性质、孔性质等理化性质，进而更有效地调变催化剂的酸性和/或改善活性组分与载体间的相互作用，有利于提高催化剂水平。

4、具体实施方式

本发明含磷、硅氧化铝载体的制备过程为：

（1）含铝盐溶液与沉淀剂在搅拌条件下混合，得到氢氧化铝沉淀，然后老化、洗涤、过滤。含铝盐溶液与沉淀剂可以是氯化铝和氨水、硫酸铝和氨水、硝酸铝和氨水、硫酸铝和偏铝酸钠、偏铝酸钠和硝酸、偏铝酸钠和二氧化碳等，优选无氨氮污染的硫酸铝和偏铝酸钠法生产。沉淀及老化等条件可以根据所需氧化铝性质进行适当调整。

（2）将上述过滤得到的滤饼打浆，加入含磷化合物，控制浆液温度为 30~90℃，然后过滤并干燥。含磷化合物选自磷酸或磷酸的铵盐。

（3）以上述得到的含磷氢氧化铝和其它小孔氢氧化铝成型，并在成型过程中加入含硅纳米化合物。含磷氢氧化铝与小孔氢氧化铝的重量混合比为 1：1～1：4。含硅纳米化合物为纳米二氧化硅，粒径为 6~100nm。小孔氢氧化铝孔容为 0.2 ～0.6ml/g，平均孔直径为 2.0 ～10.0nm，比表面积为 200～300m²/g。含硅纳米化合物的加入方法可以采用如下方式：①纳米含硅化合物与含铝源物料（氢氧化铝或氧化铝）混合，②纳米含硅化合物用去离子水润湿后加入含铝源物料中，③纳米含硅化合物与胶溶酸溶液混合后加入含铝源物料中，④加入胶溶酸

溶液后再加入纳米含硅化合物，⑤用全部或部分小孔氢氧化铝与胶溶酸溶液和纳米含硅化合物混合（做胶溶剂），然后与大孔氢氧化铝混合，⑥分步加入，在上述①、②、③、④和，⑤中任两步或两步以上中分别加入。优选将含磷氢氧化铝和部分小孔氢氧化铝混合后，加入用另一部分小孔氢氧化铝与纳米二氧化硅、胶溶酸溶液制成的胶溶剂，其中小孔氢氧化铝的混入部分与做胶溶剂部分的重量比为 1：1~25：1。

（4）干燥、焙烧上述成型物料，得到含磷和硅氧化铝载体。

本发明含磷和硅氧化铝载体可用于制备重质油加氢预处理催化剂，尤其是用于制备重质馏分油加氢预处理催化剂。

下面以硫酸铝和偏铝酸钠法为例，具体说明本发明含磷和硅氧化铝载体的制备方法。

（1）配制硫酸铝水溶液，氧化铝含量为 30～70gAl_2O_3/l。

（2）配制偏铝酸钠水溶液，氧化铝含量为 120～260gAl_2O_3/l，苛性比 NaOH / Al_2O_3（质量比）为 1.25～1.6。

（3）配制碳酸钠水溶液，浓度为 100g/l～300g/l。

（4）在搅拌条件下，将硫酸铝水溶液与偏铝酸钠水溶液同时连续加入一定量水中成胶，成胶温度根据所需要的含磷氢氧化铝的孔性质控制在 40～90℃，优选成胶温度为 50～70℃，成胶 pH 值调节至 7～9，优选为 7.5～8.5，原料溶液同时连续加入成胶体系中，使浆液氧化铝含量为 30～80g/l，较适宜氧化铝含量为 40～60g/l，投料时间为 30～180 分钟，最好为 60～120 分钟。

（5）成胶完成后上述体系浆液老化，老化温度为 40～90℃，最适宜的温度为 50～70℃，老化 pH 为 6.0～9，最好为 7.5～8.5，老化时间最多不超过 120 分钟，老化也在搅拌条件下进行。

（6）将第（5）步骤所得液-固混合物过滤，滤饼加去离子水打浆至液-固混合物态，加入第（3）步骤所得碳酸钠水溶液洗涤氢氧化铝水凝胶，碳酸钠溶液加入量以成胶投入氧化铝量为基准碳酸钠占 15～30m%，调节洗涤 pH 为 9.0～

10.5，优选 pH 为 9.5～10.0，洗涤温度为 40～90℃，优选温度为 55～75℃，洗涤时间最好为 30～60 分钟，体系中浆液较适宜的氧化铝含量为 20～40g Al_2O_3/l。随着洗涤次数增加 pH 递减，洗涤过程中可以用 2～10m%的氨水溶液或碳酸氢铵水溶液调节浆液 pH。浆液过滤洗涤 4～5 次，直至制备的氢氧化铝中 Na^+含量＜0.05m%，$SO_4^=$含量＜1.2m% ，Fe^{+++}含量＜0.08m%为止。也可以使用氨水进行洗涤。

（7）将第（6）步骤所得杂质合格氢氧化铝滤饼加去离子水打浆至液-固混合物态，控制浆液温度为 30～90℃加入含磷化合物如磷酸或磷酸铵盐，使磷含量为 0.5～6.0m%。搅拌时间在 15 分钟以上，最好为 30～40 分钟。

（8）将第（7）步骤所得液-固混合物过滤，滤饼干燥温度为 90～150℃，使氢氧化铝干胶中氧化铝含量＞70 m%。

（9）将第（8）步骤所得含磷氢氧化铝干胶和一种小孔氢氧化铝、助挤剂，混合均匀，加入含有纳米二氧化硅的胶溶剂混合，充分混捏（混捏时间最好大于 20 分钟），混捏成为可塑体，在挤条机上挤成条状物。

（10）将第（9）步骤所得的条状物在 90～150℃干燥 8～16 小时，然后在 450～650℃焙烧 1～6 小时，即得本发明含磷和硅氧化铝载体。

下面通过实施例来进一步说明本发明技术方案。

实施例 1

步骤 1　在一干净容器中加入 1200ml 去离子水，升温至 65℃，以 30ml/分钟流速将比重为 1.35 的偏铝酸钠水溶液及以 65ml/分钟流速将比重为 1.15 的硫酸铝水溶液，同时加入到搅拌的去离子水中，保持温度 65℃，pH 为 8.5，加料时间为 90 分钟。

步骤 2　停止加料后，体系在上述 pH 值和温度条件下老化 90 分钟，过滤后的滤饼加去离子水浆化，并加入碳酸钠溶液洗涤 5 次，洗涤至氧化铝中 Na^+含量＜0.05m%，$SO_4^=$含量＜1.2m%，Fe^{+++}含量＜0.08m%为止。

步骤3　将氢氧化铝滤饼加入到2.5 L 去离子水和42g 85m%磷酸的溶液中打

浆均匀，控制浆液温度为 65℃，浆化 40 分钟后过滤。

步骤 4　滤饼直接在 120℃干燥 8 小时后待用。

步骤 5　称量上述含磷氢氧化铝 142g，小孔氢氧化铝 252g，纳米二氧化硅 7.5g，助挤剂田菁粉 10g 和 90g 去离子水，混合均匀，加入由 24g40%硝酸溶液和 340g 净水配制成的溶液，混捏成可塑体，用挤条机挤成 Φ1.5mm 的三叶草条，在 120℃温度条件下干燥 8 小时，然后在 500℃下焙烧 4 小时，即成本例，性质见表 1（1）。

实施例 2

步骤 1　同实施例 1 步骤 1、步骤 2。

步骤 2　按实施例 2 将实施例 1 步骤 3 中的 42.0g85m%磷酸改为 56g85m%磷酸，即成本例，性质见表 1（2）。

步骤 3　同实施例 1 步骤 4、步骤 5。

实施例 3

步骤 1　同实施例 1 步骤 1、步骤 2。

步骤 2　按实施例 3 将实施例 1 步骤 3 中的 42.0g85m%磷酸改为 75g85m%磷酸，即成本例，性质见表 1（2）。

步骤 3　同实施例 1 步骤 4、步骤 5。

实施例 4

步骤 1　同实施例 1 步骤 1、步骤 2、步骤 3、步骤 4。

步骤 2　按实施例 4 将实施例 1 步骤 5 中的焙烧温度改为 550℃，焙烧 3 小时，即成本例，性质见表 1（5）。

实施例 5

步骤 1　同实施例 1 步骤 1、步骤 2、步骤 3、步骤 4。

步骤 2　按实施例 5 将实施例 1 步骤 5 中的焙烧温度改为 600℃，焙烧 4 小时，即成本例，性质见表 1（5）。

实施例 6

在实施例 1 中，将纳米二氧化硅换成 13g，纳米二氧化硅与硝酸溶液混合，然后加入大孔氢氧化铝和小孔氢氧化铝中，其它同实施例 1，即成本例，性质见表 1（6）。

实施例 7

在实施例 1 中，将纳米二氧化硅换成 20g，纳米二氧化硅与小孔氢氧化铝的 10%及硝酸溶液制成胶溶剂，然后与大孔氢氧化铝和剩余小孔氢氧化铝混合，其它同实施例 1，即成本例，性质见表 1（7）。

实施例 8

在实施例 1 中，将纳米二氧化硅换成 25g，其中纳米二氧化硅分为两等份，一份与加去离子水润湿后加入氢氧化铝物料中，另一份与小孔氢氧化铝的 5%及硝酸溶液制成胶溶剂后加入氢氧化铝物料中，其它步骤同实施例 1，即成本例，性质见表 1（8）。

比较例 1

在实施例 1 中将实施例 1 步骤 5 中的纳米二氧化硅改用 95g20%的液体硅溶胶，去离子水 430g 改为 390g,，即成本例，性质见表 1（9）。

比较例 2

在实施例 1 中，所用含磷氢氧化铝换成中国长岭炼油化工股份有限公司催化剂厂以硫酸铝中和偏铝酸钠所制备的含磷和硅氢氧化铝，不用纳米二氧化硅，即成本例，性质见表 1（10）。

实施例 7

实施例 7 中催化剂 A 是本发明技术实施例 1 所述过程制备的含磷和硅氧化铝载体，采用钼-镍-磷溶液按一般浸渍法浸渍 75 分钟，滤去过剩溶液，干燥，焙烧，制成催化剂。催化剂 B 为抚顺石化公司催化剂厂生产，已广泛工业使用的 3936 重质馏分油加氢精制催化剂。两种催化剂理化性质及其在反应总压 15.7MPa、体积空速 1.0h^{-1}、氢油体积比 1000：1 和 376℃的工艺条件下，加氢处理胜利 VGO 油的加氢脱氮性能见表 2，原料油性质见表 3。

表 1

实例	P_2O_5 %	SiO_2 %	TPD-NH_3（总酸量）Mmol/g	堆积密度 g/ml	压碎强度 N/cm	孔容 ml/g	比表面积 m^2/g	平均孔径 nm	孔分布，（v%）		
									<3nm	3-15nm	>15nm
(1)	1.00	2.19	0.67	0.67	151	0.597	320	7.9	2.3	95.6	2.1
(2)	1.32	2.17	0.65	0.65	152	0.613	325	8.0	1.9	95.7	2.4
(3)	1.74	2.19	0.62	0.64	156	0.625	318	8.1	2.6	94.9	2.5
(4)	1.10	2.18	0.64	0.63	157	0.637	315	8.2	2.0	95.0	3.0
(5)	1.07	2.20	0.66	0.64	154	0.645	305	8.4	2.1	94.0	3.9
(6)	1.09	4.08	0.70	0.66	153	0.611	339	7.8	2.2	95.8	2.0
(7)	1.08	5.88	0.73	0.65	150	0.619	337	7.9	2.5	95.4	2.1
(8)	1.11	7.21	0.75	0.64	155	0.624	334	8.0	2.4	94.9	2.7
(9)	1.09	5.90	0.52	0.56	159	0.650	290	8.6	2.6	88.1	9.3
(10)	1.61	2.20	0.50	0.58	153	0.660	300	8.3	8.5	85.7	5.8

表 2

催化剂	催化剂 A	催化剂 B
MoO_3，w%	25.0	25.5
NiO，w%	3.60	3.98
比表面积，m^2/g	171	165
孔　　容，ml/g	0.341	0.332
平均孔径，nm	7.8	7.9
生成油氮含量，g/g	6.0	22.0
相对脱氮活性，%	125	100
运转时间，h	500	500

表 3

原料油	胜利 VGO
密度（20℃），g/cm^3	0.9066
馏程，℃	
IBP	346
50%	435
EBP	525
残炭，%	0.05
S，m%	0.59
N，μg/g	1640

由表 1 数据可以看出，在比较例 1 中采用本发明方法制备的含磷氢氧化铝加入液体硅溶胶所制备的氧化铝载体，平均孔径在 3-15nm 之间的孔分布占总孔的 88.1%，大于 15nm 的孔分布占总孔的 9.3%，堆积密度 0.56g/ml。在比较例 2 中采用硫酸铝法生产的含磷和硅氢氧化铝所制备的氧化铝载体，平均孔径在 3-15nm 之间的孔分布占总孔的 86.7%，小于 3nm 的孔分布占总孔的 10.0%，堆积密度 0.58g/ml。用本发明方法制备的载体，孔分布集中，平均孔径在 3-15nm 之间的孔分布占总孔的 94%以上，堆积密度>0.63g/ml，压碎强度>150N/cm，孔容>0.59ml/g，比表面积>300m^2/g，且具有适宜的表面酸性，适于用作重质油特别是重质馏分油加氢预处理催化剂的载体。

由表 2 数据可以看出，用本发明方法制备的载体，担载镍-钼活性金属组分制成的催化剂 A，其相对脱氮活性是广泛工业使用的重质馏分油加氢预处理催化剂 B 的 125%。